

6. Шиянов, А. Г. Производство сурьмы, учебное пособие / А. Г. Шиянов. – М.: Металлургиздат, 1961.
7. Технология и оборудование для гидрохимического окисления упорных золотосодержащих концентратов (ES-процесс) / Д.В. Судаков, [и др.] // Цветные металлы. – 2017. – №3. – С 40-44.

УДК 669.213

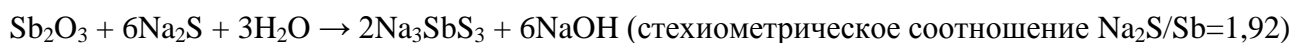
## О СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ СУРЬМЫ ИЗ ШЛАКОВ СВИНЦОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Ф.Ф. Мухамадеев, К.Л. Тимофеев, В.А. Шунин*

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия,

[mff@elem.ru](mailto:mff@elem.ru); [K.Timofeev@elem.ru](mailto:K.Timofeev@elem.ru); [V.Shunin@elem.ru](mailto:V.Shunin@elem.ru)

На предприятии АО «Уралэлектромедь» одним из источников вывода сурьмы из существующей технологии являются шлаки свинцового производства, с содержанием сурьмы – от 10 % до 30 %. Для извлечения сурьмы из шлака в отдельный продукт, в настоящее время, на предприятии изучается гидрометаллургический способ, состоящий из двух последовательных операций: «сульфидно-щелочное выщелачивание и электролиз сурьмы». Методом рентгенофазового анализа нами было установлено, что сурьма в этих шлаках преимущественно находится в форме  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Сульфидизация триоксида сурьмы при сульфидно-щелочном выщелачивании протекает по следующему механизму [1]:



Состав исходного шлака непостоянен. Помимо сурьмы в составе шлака, в зависимости от исходного состава сырья и режимов плавки, могут находиться значимые количества окисленных форм свинца ( $\text{PbO}$ ) и олова ( $\text{SnO}_2$ ), при выщелачивании также вступающих в взаимодействие с сульфидом натрия. Содержание свинца в шлаках изменяется в диапазоне - от 5 % до 25 %, олова – от 2 % до 10 %.



Наличие окисленных форм сурьмы, свинца и олова способствуют регенерации гидроксида натрия в растворе. Проведено 2 эксперимента с концентрацией  $\text{NaOH}$  в исходном сульфидно-щелочном растворе 15 и 30 г/дм<sup>3</sup>. Эксперименты были проведены при Т:Ж = 1:5, концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  – 140 г/дм<sup>3</sup>; температуре – 95 °С и продолжительности - 4 часа.

Таблица 1

## Сульфидно-щелочное выщелачивание при различной концентрации гидроксида натрия

Масса Na <sub>2</sub> S/массу сурьмы	Концентрация NaOH, г/дм <sup>3</sup>	Химический состав сурьмянистого шлака, %			Убыль веса шлака, %	Состав раствора выщелачивания, г/дм <sup>3</sup>		Извлечение сурьмы в раствор выщелачивания, % (по анализу кека)	Химический состав кека выщелачивания, %		
		Sb	Sn	Pb		Sb	NaOH		Sb	Sn	Pb
2,03	30	34,5	10,6	15,4	26,59	26,7	38,4	54,7	21,30	4,31	18,80
2,03	15	34,5	10,6	15,4	40,20	41,9	54,6	62,5	21,63	6,51	27,78

В обоих экспериментах зафиксировано увеличение концентрации NaOH в растворе после выщелачивания по сравнению с исходным. При NaOH 15 г/дм<sup>3</sup> извлечение сурьмы - 62,5 % и концентрация сурьмы в растворе выщелачивания 41,9 г/дм<sup>3</sup> выше, чем при концентрации NaOH – 30 г/дм<sup>3</sup>. Выщелачивание сурьмы в сульфидно-щелочных растворах с низкой концентрацией гидроксида натрия предпочтительней. В связи с этим следующие серии экспериментов мы проводили при концентрации NaOH – 15 г/дм<sup>3</sup>.

В таблице 2 приводятся результаты экспериментов по сульфидно-щелочному выщелачиванию сурьмы из сурьмянистых шлаков, проведенных при различной концентрации сульфида натрия (от 140 до 280 г/дм<sup>3</sup>). Условия проведения экспериментов: Т:Ж=1:5, концентрация NaOH- 15 г/дм<sup>3</sup>, температуре – 95 °С и продолжительность - 4 часа.

Таблица 2

## Сульфидно-щелочное выщелачивание при различной концентрации сульфида натрия

Масса Na <sub>2</sub> S/массу сурьмы	Концентрация Na <sub>2</sub> S, г/дм <sup>3</sup>	Химический состав сурьмянистого шлака, %			Убыль веса шлака, %	Состав раствора выщелачивания, г/дм <sup>3</sup>			Извлечение сурьмы в раствор выщелачивания, % (по анализу кека)	Химический состав кека выщелачивания, %		
		Sb	Sn	Pb		Sb	Na <sub>2</sub> S	NaOH		Sb	Sn	Pb
1,98	140	35,30	6,04	12,90	41,63	45,50	57	54	72,4	16,70	4,79	22,00
2,69	190	35,30	6,04	12,90	48,27	61,00	105	40	78,9	14,37	6,00	30,01
3,26	230	35,30	6,04	12,90	51,69	63,50	122	44	87,0	9,48	5,53	31,05
3,97	280	35,30	6,04	12,90	55,70	62,10	67	113	92,5	5,96	5,55	28,29

При увеличении загрузки сульфида натрия в исходном растворе выщелачивания со 140 до 280 г/дм<sup>3</sup> извлечение сурьмы в раствор с 72,4 % возрастает до 92,5 %. Остаточное содержание сурьмы в кеке с 16,7 % снижается до 5,96 %. Очевидно, что увеличение расхода сульфида натрия на процесс способствует увеличению извлечения сурьмы из шлака. Однако, при увеличении расхода Na<sub>2</sub>S выше 140 г/дм<sup>3</sup> скорость растворения сурьмы замедляется, о чем свидетельствует ход кривой на рис. 1, и, вероятно, указывает на иной механизм растворения сурьмы. При этом в растворе после выщелачивания происходит накопление сульфида натрия – до 122 г/дм<sup>3</sup>, что в последующем интенсифицирует

регенерацию балластных примесей ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) в электролите и ухудшает показатели электроэкстракции сурьмы из получаемых растворов.

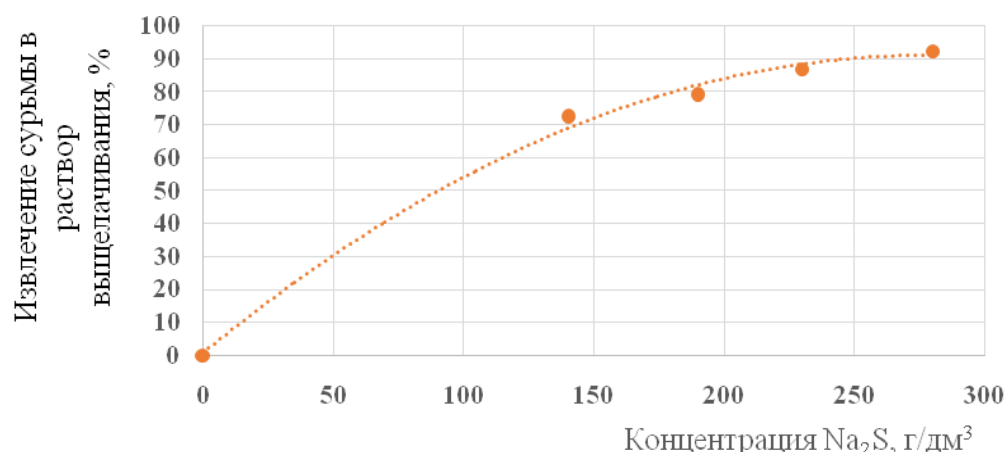


Рис. 1. Зависимость извлечения сурьмы из сурьмянистого шлака в раствор от концентрации сульфида натрия в исходном растворе

Если в составе сурьмянистого шлака находится много высших оксидов сурьмы, нерастворимых при температуре менее  $100^\circ\text{C}$ , то для полноты извлечения сурьмы требуются гидротермальные условия выщелачивания- при температуре  $150\text{--}170^\circ\text{C}$ . В рамках данной работы проведено автоклавное выщелачивание сурьмянистого шлака при  $T:Ж = 1:5$ , температуре  $160^\circ\text{C}$ , продолжительности – 4 часа, концентрации  $\text{NaOH}$  –  $15\text{ г/дм}^3$  и концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  –  $190\text{ г/дм}^3$ . Результаты представлены в табл. 3.

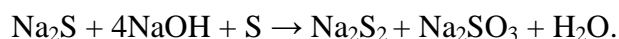
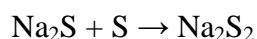
Таблица 3

Автоклавное сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмянистого шлака

Выщелачивание	Масса $\text{Na}_2\text{S}$ /массу сурьмы	Химический состав сурьмянистого шлака, %			Убыль веса шлака, %	Состав раствора выщелачивания, г/дм <sup>3</sup>			Извлечение сурьмы в раствор выщелачивания, % (по анализу кека)	Химический состав кека выщелачивания, %		
		Sb	Sn	Pb		Sb	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{NaOH}$		Sb	Sn	Pb
Существующее	2,69	35,30	6,04	12,90	48,27	61,00	105	40	78,9	14,37	6,00	30,01
Автоклавное	2,69	35,30	6,04	12,90	50,07	47,50	80	46	75,1	17,59	3,16	26,18

Убыль веса шлака (48,3-50,0 %), извлечение сурьмы в раствор выщелачивания (75,1-78,9 %) и остаточное содержание сурьмы в кеке выщелачивания (14,37-17,59 %) при автоклавном растворении и растворении в обычных условиях сопоставимы, что указывает на отсутствие сурьмы в составе исходного шлака в форме высших степеней окисления.

Для увеличения извлечения сурьмы опробована также добавка элементарной серы, которая при взаимодействии с сульфидом натрия и избытком гидроксида натрия образует водорастворимые полисульфидные комплексы натрия, активно растворяющие любые формы сурьмы:



Эксперименты проведены при Т:Ж = 1:5, температуре 90-95 °С, продолжительности 4 часа и исходной концентрации NaOH–15 г/дм<sup>3</sup> (табл. 4).

Таблица 4

Сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмянистого шлака с добавкой элементарной серы

Концентрация серы в исходном растворе, г/дм <sup>3</sup>	Масса Na <sub>2</sub> S/массу сурьмы	Химический состав сурьмянистого шлака, %			Убыль веса шлака, %	Состав раствора выщелачивания, г/дм <sup>3</sup>			Извлечение сурьмы в раствор выщелачивания, % (по анализу кека)	Химический состав кека выщелачивания, %		
		Sb	Sn	Pb		Sb	Na <sub>2</sub> S	NaOH		Sb	Sn	Pb
0	2,69	35,30	6,04	12,9 0	48,27	61,00	105	40	78,9	14,37	6,00	30,01
40	2,55	35,30	6,04	12,9 0	42,65	54,90	88	12	73,0	16,60	5,68	31,40
70	1,98	35,30	6,04	12,9 0	41,78	50,80	133	6	75,8	14,68	7,23	26,57

Увеличения извлечения сурьмы из сурьмянистых шлаков, от 73,0 % до 78,9 %, при выщелачивании в полисульфидных растворах не зафиксировано. Это исключает возможность нахождения сурьмы в данных шлаках в металлической форме. При этом добавка серы на выщелачивании может быть использована для снижения концентрации гидроксида натрия, избыток которого негативно влияет на показатели извлечения сурьмы.

При сульфидно-щелочном выщелачивании сурьмянистых шлаков различного состава отмечено влияние свинца на показатели извлечения сурьмы (таблица 5). Условия проведения эксперимента: Т:Ж = 1:5, температура – 90-95 °С, продолжительность = 4 часа, концентрация сульфида натрия – 230 г/дм<sup>3</sup> и гидроксида натрия – 15 г/дм<sup>3</sup>.

Таблица 5

Сульфидно-щелочное выщелачивание сурьмянистых шлаков с различным содержанием Pb

Концентрация серы в исходном растворе, г/дм <sup>3</sup>	Масса Na <sub>2</sub> S/массу сурьмы	Химический состав сурьмянистого шлака, %			Убыль веса шлака, %	Состав раствора выщелачивания, г/дм <sup>3</sup>			Извлечение сурьмы в раствор выщелачивания, % (по анализу кека)	Химический состав кека выщелачивания, %		
		Sb	Sn	Pb		Sb	Na <sub>2</sub> S	NaOH		Sb	Sn	Pb
0	3,26	35,30	6,04	12,9 0	51,69	63,5	122	44	87,0	9,48	5,53	31,05
0	4,66	24,70	4,52	22,0 0	33,31	31,5	77	88	69,8	11,20	2,74	32,00
40	4,66	24,70	4,52	22,0 0	32,57	28,6	68	43	59,0	11,34	2,78	37,08

Судя по данным табл. 5, увеличение содержания свинца в составе сурьмянистого шлака, с 12,9 % до 22,0 %, снижает извлечение сурьмы в раствор с 87,0 % до 69,8 %. Однако снижение концентрации сульфида натрия в растворе выщелачивания со 122 до 77 г/дм<sup>3</sup> не коррелируется с требуемым стехиометрическим расходом Na<sub>2</sub>S, необходимым для восстановления окисленного свинца. Возможно, повышенный расход сульфида натрия и низкое извлечение сурьмы в процессе выщелачивания связаны с окислением последней до

пятивалентной формы. Однако, данный вопрос изучен недостаточно и требует дополнительной проработки.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов установлено, что в составе шлаков свинцового производства сурьма преимущественно находится в трехвалентном состоянии – в форме триоксида сурьмы  $Sb_2O_3$ . Для обеспечения максимального извлечения сурьмы при сульфидно-щелочном выщелачивании данных шлаков (при Т:Ж - 1:5, температуре – 90-95 °С и продолжительности – 4 часа) концентрация гидроксида натрия в исходном сульфидно-щелочном растворе не должна превышать 15 г/дм<sup>3</sup>. Расход сульфида натрия на операцию должен составлять 3,26 г на г сурьмы (230 г/дм<sup>3</sup>). Ведение процесса при данных режимах позволит перевести сурьму в раствор выщелачивания на 87,0 %. Также, важным условием высоких показателей выщелачивания сурьмы является низкое содержание свинца в исходном шлаке – менее 13 %.

#### Литература

1. Бугенов Е.С., Бугенов Б.Е., Ибраимова Г.Т. Опытнo-полупромьшленные испытания выщелачивания антимоната натрия в сульфидно-щелочных растворах.